

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-072969

(43)Date of publication of application : 16. 03. 1999

(51)Int. CI.

G03G 9/097

C09D 5/03

G03G 9/08

(21)Application number : 09-249606

(71)Applicant : ORIENT CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 29. 08. 1997

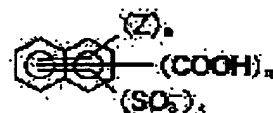
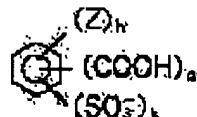
(72)Inventor : TSURUHARA TORU
SUGATA KAZUAKI

(54) ELECTRIC CHARGE CONTROLLING AGENT AND ITS RELATED TECHNIQUE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electric charge controlling agent excellent in high temp. stability and durability, not adversely affecting the fixability and anti-offsetting property of the toner when it is used in the toner, ensuring rapid kick-off of electrostatic charge of the toner and less liable to cause a fault in color tone because it is colorless or light-colored by using a specified salt forming compd.

SOLUTION: The electric charge controlling agent is at least one salt forming compd. represented by the formula $kA^+.B-k$ [where kA^+ is 1 or 2 A cations, (k) is 1 or 2 and B-k is an anion based on a benzenesulfonic acid deriv. of formula I or an anion based on a naphthalenesulfonic acid deriv. of formula II. In the formulae I, II, Z is hydroxyl, optionally substd. alkyl, alkenyl or COOH, (k) is 1 or 2, (g) and (h) are integers of 1-3, $k+g+h \leq 6$ and (m) and (n) are integers of 1-3.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

15. 07. 2004

Searching PAJ

<http://www19.ipdl.ncipi.go.jp/PA1/result/detail/main/wAAA.AaW...>

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-72969

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月16日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

F I

G 0 3 G 9/097

G 0 3 G 9/08

3 4 4

C 0 9 D 5/03

C 0 9 D 5/03

G 0 3 G 9/08

G 0 3 G 9/08

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 22 頁)

(21) 出願番号

特願平9-249606

(22) 出願日

平成9年(1997) 8月29日

(71) 出願人

000103895

オリエント化学工業株式会社

大阪府大阪市旭区新森1丁目7番14号

(72) 発明者

鶴原 徹

寝屋川市讃良東町8番1号 オリエント化

学工業株式会社内

(72) 発明者

須方 一明

寝屋川市讃良東町8番1号 オリエント化

学工業株式会社内

(74) 代理人

弁理士 高良 尚志

(54) 【発明の名称】 荷電制御剤及びその関連技術

(57) 【要約】

【課題】 優れた荷電制御特性を示し、熱時安定性及び耐久性に優れ、トナーの定着性やオフセット特性に悪影響を与えず、帯電の立ち上がりが速い荷電制御剤及びトナー、安定性に優れ塗着効率の高い静電塗装用粉体塗料、長期同性能の劣化がなく、細線再現性及び階調性の優れたトナー画像が得られる電荷付与材の提供。

【解決手段】 式 [I] で表される造塩化合物の少なくとも1つからなる荷電制御剤。

$$kA^+ \cdot B^{-k} \cdots [I]$$

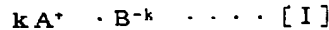
kA^+ は k 個の A カチオン (k は 1 又は 2 を示す。) を示し、 B^{-k} はベンゼンスルホン酸誘導体に基づくアニオン又はナフタレンスルホン酸誘導体に基づくアニオンを示す。

(2)

特開平11-72969

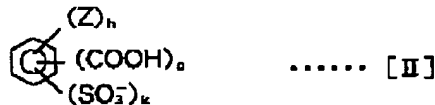
【特許請求の範囲】

【請求項1】式〔I〕で表される造塩化合物の少なくとも1つからなる荷電制御剤。



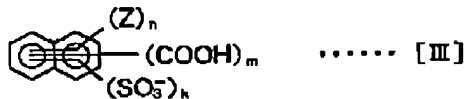
〔式〔I〕中、 kA^+ は、 k 個のAカチオン（ k は1又は2を示す。）を示し、 B^{-k} は、下記式〔II〕のベンゼンスルホン酸誘導体に基づくアニオン、又は下記式〔III〕のナフタレンスルホン酸誘導体に基づくアニオンを示す。

【化1】



〔式〔II〕中、Zは、水酸基、置換若しくは非置換アルキル基、アルケニル基、又はCOOHを示し、 k は1又は2を示し、 g 及び h はそれぞれ1乃至3の整数を示し、 k と g と h の合計は6以下である。〕

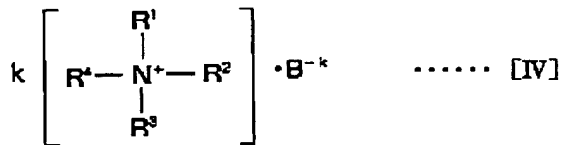
【化2】



〔式〔III〕中、Zは水酸基、置換若しくは非置換アルキル基、アルケニル基、又はCOOHを示し、 k は1又は2を示し、 m 及び n はそれぞれ1乃至3の整数を示す。〕

【請求項2】式〔I〕で表される造塩化合物が式〔IV〕で表される四級アンモニウム塩である請求項1記載の荷電制御剤。

【化3】

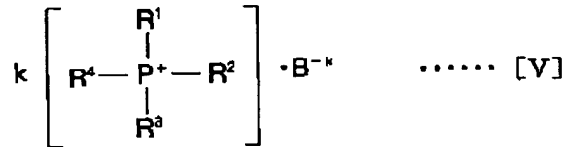


〔式〔IV〕中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、炭素数1乃至18の置換若しくは非置換アルキル基、炭素数1乃至18のアルケニル基、シクロアルキル基、置換若しくは非置換フェニル基、又は置換若しくは非置換ベンジル基を示す。〕

【請求項3】式〔IV〕における R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 が、それぞれ独立して、ブチル基、オクチル基、フェニル基、又はベンジル基である請求項2記載の荷電制御剤。

【請求項4】式〔I〕で表される造塩化合物が式〔V〕で表される四級ホスホニウム塩である請求項1記載の荷電制御剤。

【化4】

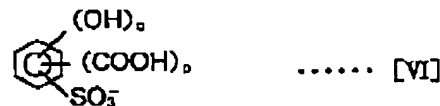


〔式〔V〕中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、炭素数1乃至18の置換若しくは非置換アルキル基、炭素数1乃至18のアルケニル基、シクロアルキル基、置換若しくは非置換フェニル基、又は置換若しくは非置換ベンジル基を示す。〕

【請求項5】式〔V〕における R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 が、それぞれ独立して、ブチル基、オクチル基、フェニル基、又はベンジル基である請求項4記載の荷電制御剤。

【請求項6】 B^{-k} が式〔VI〕で表されるベンゼンスルホン酸誘導体に基づくアニオンである請求項1、2、3、4又は5記載の荷電制御剤。

【化5】



〔式〔VI〕中、 p 及び q はそれぞれ1乃至3の整数を示し、 p と q の合計は5以下である。〕

【請求項7】着色剤及び樹脂を備えると共に、請求項1、2、3、4、5又は6記載の荷電制御剤を少なくとも1つ含有してなる静電荷像現像用トナー。

【請求項8】着色剤、樹脂及び負帯電性荷電制御剤を備えると共に、請求項1、2、3、4、5又は6記載の荷電制御剤の少なくとも1つを、荷電制御助剤として含有してなる静電荷像現像用負帯電性トナー。

【請求項9】請求項1、2、3、4、5又は6記載の荷電制御剤の少なくとも1つを含有してなる静電塗装用粉体塗料。

【請求項10】請求項1、2、3、4、5又は6記載の荷電制御剤の少なくとも1つを有してなる静電荷像現像用電荷付与材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真等に用いられる荷電制御剤、並びに、その荷電制御剤を用いた、静電荷像現像用トナー、静電塗装用粉体塗料、及び静電荷像現像用トナー等に対し電荷を付与するための電荷付与材に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】電子写真法を利用した複写機、プリンター等においては、無機又は有機光導電材料を含有する感光層を備えた感光体上に形成された静電潜像を現像するために、着色剤及び定

(3)

特開平11-72969

着剤樹脂等からなる種々の乾式又は湿式トナーが用いられている。乾式トナーを用いる現像方法としては、トナーとキャリアとが混合されてなる二成分系現像剤を用いる方法と、キャリアと混合せずにトナー単独で用いられる一成分系現像剤を用いる方法がある。これらの現像方法に用いられるトナーの帯電性は、静電潜像を現像するシステムにおいて特に重要な因子である。そこでトナーの帯電性を適切に制御又は安定化するため、トナー中に各種の正帯電性又は負帯電性を示す荷電制御剤が添加されることが多い。

【0003】近年、当業界においては、複写機やレーザープリンタ等の現像システムにおける静電荷潜像形成のための光導電材料として、低コスト、フリーメンテナンスで而も高感度の有機光導電性感光体の使用量が急激に伸びている。このような有機光導電性感光体上に形成される静電荷潜像の現像には、より良好な帯電特性を示すトナーを用いることが望まれている。

【0004】従来実用化されている荷電制御剤のうち、正帯電性のものとしては、ニグロシン系染料やトリアルールメタン系染料のような塩基性染料を挙げることができる。ところが、染料構造の荷電制御剤は、一般に構造が複雑で安定性が十分でないものが多く、例えば、機械的な摩擦や衝撃、温度や湿度条件の変化、電気的衝撃、光照射等により、分解又は変化して所期の荷電制御性が失われ易い。また、染料構造の荷電制御剤は、有色であるため、近時において要望の強いカラートナー用としての汎用性に欠ける。

【0005】このような問題を解決し得る荷電制御剤を用いたトナーとしては、例えば帯電強化添加剤としてビリジニウム塩系のスルホネート材料を含有する現像剤組成物（特開昭58-98742号公報）、特定の第四級アンモニウム塩と β 型銅フタロシアニンとカーボンブラックを含有する静電荷現像用トナー（特開平2-222967号公報）、特定の第四級アンモニウム塩を含有する静電荷現像用トナー（特開平6-236071号公報）、第四級アンモニウム塩とカオリンクレー等の多量顔料から調製された荷電制御組成物（特開平8-6295号公報）、酸価が0.4mg KOH/g以下である静電荷現像用第四級アンモニウム塩系帯電制御剤（特開平8-15917号公報）、特定の第四級アンモニウム塩と高分子バインダーとを含む静電写真用乾式粒状トナー組成物（特開平8-234495号公報）、特定の第四級ホスホニウム塩を含有する静電荷現像用トナー（特開昭61-213856号公報）、特定の第四級ホスホニウム塩を含有する静電荷現像用トナー（特開平6-80681号公報）、特定の第四級ホスホニウム塩と高分子バインダーとを含む静電写真用乾式粒状トナー組成物（特開平8-272144号公報）等が挙げられる。

【0006】また、負帯電性トナーにおいて正帯電性の

荷電制御剤を荷電制御助剤として用いたものとしては、バインダー樹脂、着色剤、負帯電性荷電制御剤及び特定の第四級アンモニウム塩を含有する負帯電性カラートナー（特開平2-264970号公報）、結着樹脂、着色剤及び負荷電制御剤を主成分とし、特定の第四級アンモニウム塩及び第四級ホスホニウム塩化合物を荷電制御助剤として含有する静電荷現像用負荷電性トナー及び現像方法（特開平5-216280号公報）等が挙げられる。

【0007】しかしながら、ここに挙げた荷電制御剤は、トナー用樹脂に対する相溶性や帯電付与効果が不十分であったり、トナーを多数回繰返し使用した際の帯電安定性が不十分であったり、帯電の立ち上がり速度が不十分のために初期の複写画像が比較的鮮明性に欠けるものであったり、また、連続複写中における複写画像の品質が比較的変動し易いものであったりする等、更なる研究の余地があった。

【0008】次に、静電塗装用粉体塗料においては、塗着効率を向上させるために、静電荷現像用トナーの電荷を制御又は増強するために使用されていた荷電制御剤の適用が従来より試みられてきた。

【0009】このような試みの具体例としては、アジン系染料の樹脂重合体を含む静電粉体塗料（特開昭60-67563号）、合金錯塩化合物のような荷電増強剤を含有する静電塗装用樹脂粉体組成物（特開昭63-75077号）、荷電制御又は増強剤として第四級アンモニウム塩を含有する粉体塗料組成物（特開平2-212563号）等を挙げることができる。

【0010】しかしながら、このような従来の静電塗装用粉体塗料には、環境に対する安定性に不十分なものが多く、より安定性に優れ、高い塗着効率を示すものが望まれている。

【0011】一方、従来より、静電荷現像用トナーを用いた静電潜像の現像プロセスにおいては、トナー同士の摩擦やトナーとキャリアとの衝突等により、トナー表面から荷電制御剤が脱落してキャリア汚染等が生じ、帯電性不良、画像濃度低下、細線再現性低下、カブリ増加等の問題が生じることがあった。このため、現像プロセス中、或いはその前にトナーに接触する、キャリア、スリーブ、屑形成ブレード等の部材（電荷付与材）の表面に対し、従来から荷電制御剤として使われている例えばニグロシン染料、トリフェニルメタン染料、第四級アンモニウム塩等をコートすることが行われてきた。電荷付与材にトナーが接触することにより、トナーに現像のために必要な電荷又は補助的な電荷を付与し、従来のトナーの問題を改善する試みである。

【0012】しかしながら、このような従来の電荷付与材を用いた場合でも、トナーの帯電特性の安定性や複写画像の品質に問題があり、更なる研究の余地があった。

【0013】本発明は、従来技術に存した上記のような

(4)

特開平11-72969

課題に鑑み行われたものであって、その目的とするところは、優れた荷電制御特性を示す安定な化学構造の化合物を有効成分とし、熱時安定性及び耐久性（多数回繰返し使用された場合の荷電制御又は増強特性の安定性）に優れ、トナーに用いられた場合のトナーの定着性やオフセット特性に悪影響を与えず、トナーの帯電の立ち上がりか速い、カラートナー用として最適な正帯電性荷電制御剤、帯電特性が優れていてコピー汚れ等の発生しにくい高品質の静電荷電現像用トナー、安定性に優れ、高い塗着効率を示す静電塗着用粉体塗料、並びに、長期間の使用において性能の劣化がなく、細線再現性及び階調性の優れたトナー画像が得られる電荷付与材を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の発明者は、上記目的を達成するために鋭意研究を行なった結果、特定の構造を有する造塩化合物を有効成分とする荷電制御剤、並びに、その荷電制御剤を含有する、トナー、粉体塗料及び電荷付与材によって、上記課題が解決されることを見出し、本発明の完成に至った。

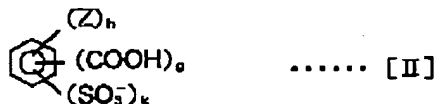
【0015】本発明の荷電制御剤は、式【I】で表される造塩化合物の少なくとも1つからなる（請求項1）。

$$kA^+ \cdot B^{-k} \cdots \cdots \text{【I】}$$

【式【I】中、 kA^+ は、 k 個のAカチオン（ k は1又は2を示す。）を示し、 B^{-k} は、下記式【II】のベンゼンスルホン酸誘導体に基づくアニオン、又は下記式【III】のナフタレンスルホン酸誘導体に基づくアニオンを示す。

【0016】

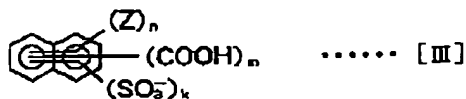
【化6】



【式【II】中、Zは、水酸基、置換若しくは非置換アルキル基、アルケニル基、又はCOOHを示し、 k は1又は2を示し、 g 及び h はそれぞれ1乃至3の整数を示し、 k と g と h の合計は6以下である。）

【0017】

【化7】



【式【III】中、Zは水酸基、置換若しくは非置換アルキル基、アルケニル基、又はCOOHを示し、 k は1又は2を示し、 m 及び n はそれぞれ1乃至3の整数を示す。）

本発明の荷電制御剤は、上記式【I】中の A^+ が、構造内に窒素原子又はリン原子を含み、その窒素原子又はリ

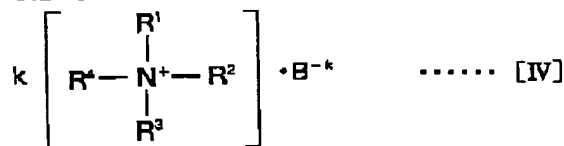
ン原子がカチオンになっているものであることが好ましい。例えば、四級アンモニウム、ピロリジニウム、ピリジニウム、ピペリジニウム、キノリニウム、四級ホスホニウム等の構造が挙げられる。

【0018】このような荷電制御剤としては、式【I】で表される造塩化合物が下記式【IV】で表される四級アンモニウム塩であり、その四級アンモニウム塩の少なくとも1つからなるもの（請求項2）、及び、式【I】

で表される造塩化合物が下記式【V】で表される四級ホスホニウム塩であり、その四級ホスホニウム塩の少なくとも1つからなるもの（請求項4）を挙げることができる。

【0019】

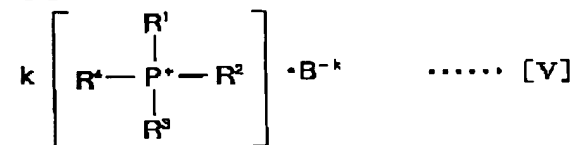
【化8】



【式【IV】中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、炭素数1乃至18の置換若しくは非置換アルキル基、炭素数1乃至18のアルケニル基、シクロアルキル基、置換若しくは非置換フェニル基、又は置換若しくは非置換ベンジル基を示す。）

【0020】

【化9】



【式【V】中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、炭素数1乃至18の置換若しくは非置換アルキル基、炭素数1乃至18のアルケニル基、シクロアルキル基、置換若しくは非置換フェニル基、又は置換若しくは非置換ベンジル基を示す。）

上記式【IV】における R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、ブチル基、オクチル基、フェニル基、又はベンジル基であることが好ましい（請求項3）。また、上記式【V】における R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、ブチル基、オクチル基、フェニル基、又はベンジル基であることが好ましい（請求項5）。

【0021】更に、本発明の荷電制御剤は、上記式【I】、式【IV】、又は式【V】中の B^{-k} が、式【VI】で表されるベンゼンスルホン酸誘導体に基づくアニオンであり、その式【I】、式【IV】、又は式【V】で表される造塩化合物の少なくとも1つからなるもので

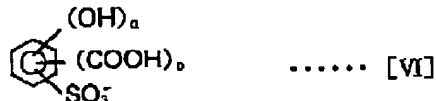
(5)

特開平11-72969

あることが好ましい(請求項6)。

【0022】

【化10】



〔式〔VI〕中、 p 及び q はそれぞれ1乃至3の整数を示し、 p と q の合計は5以下である。〕

次に、本発明の静電荷現像用トナーは、若色剤及び樹脂を備えると共に、上記本発明の荷電制御剤を少なくとも1つ含有してなる(請求項7)。

【0023】また、本発明の静電荷現像用負帯電性トナーは、若色剤、樹脂及び負帯電性荷電制御剤を備えると共に、上記本発明の荷電制御剤の少なくとも1つを、荷電制御助剤として含有してなる(請求項8)。

【0024】本発明の静電塗装用粉体塗料は、上記本発明の荷電制御剤の少なくとも1つを含有してなる(請求項9)。

【0025】また本発明の静電荷現像用電荷付与材は、上記本発明の荷電制御剤の少なくとも1つを有してなる(請求項10)。

【0026】

〔発明の実施の形態〕本発明における上記式〔I〕、式〔IV〕、又は式〔V〕で表される造塩化合物は、例えば、公知の方法でカチオン成分とアニオン成分を反応させることにより、その生成物として得ることができる。具体的には例えば、1モルのカルボキシベンゼンモノスルホン酸誘導体を水等の適当な溶剤に溶解又は分散させ

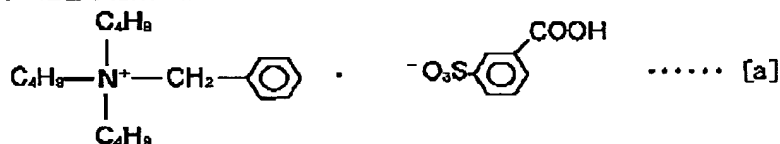
ると共に、別に1モルの第四アンモニウムハロゲン化物を水等の適当な溶剤に溶解又は分散させ、これら両方の溶液又は分散液を混合して適当な時間攪拌し、得られた生成物を濾過するか又は溶剤を取り除くことにより所望の生成物を得ることができる。

【0027】本発明における上記式〔I〕、式〔IV〕、又は式〔V〕で表される造塩化合物のアニオン成分 B^{-k} は、(i) 少なくとも1つのカルボキシル基及び少なくとも1つのスルホン基を有し、更に少なくとも1つの置換基を有するベンゼン誘導体に基づくアニオン、又は、(ii) 少なくとも1つのカルボキシル基及び少なくとも1つのスルホン基を有し、更に少なくとも1つの置換基を有するナフタレン誘導体に基づくアニオンである。前記造塩化合物は、そのアニオン成分 B^{-k} がカルボキシル基及びスルホン基を同時に含むことにより、良好な荷電制御特性を示し、更に少なくとも1つの置換基を有することにより、熱時安定性及び耐久性に優れ、トナー用の樹脂との分散性が向上し、帯電の立ち上がり方が更に向上する。

【0028】式〔a〕で表される造塩化合物と式〔b〕乃至〔d〕でそれぞれ表される造塩化合物を挙げて具体的に比較すると、下記のように、アニオン成分 B^{-k} が、置換基として1つのカルボキシル基及び1つのスルホン基を有し、更にヒドロキシル基又はカルボキシル基を有することにより、融点が高くなり、帯電量も高くなっている。融点が高くなると、トナー用の樹脂と混練する工程での安定性及び耐久性が向上する。

【0029】

【化11】

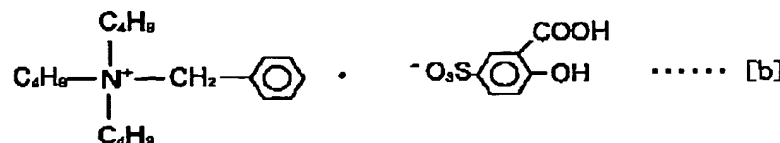


元素分析	C (%)	H (%)	N (%)
実測値	65.5	8.4	2.8
理論値	65.4	8.2	2.9

融点 143.1℃ 帯電量 +20.2 $\mu\text{C/g}$

【0030】

【化12】



元素分析	C (%)	H (%)	N (%)
実測値	63.5	8.1	2.7
理論値	63.3	7.9	2.8

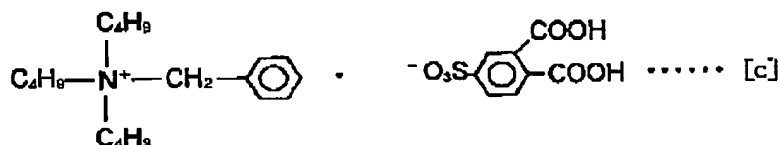
融点 184.9℃ 帯電量 +37.2 $\mu\text{C/g}$

【0031】

【化13】

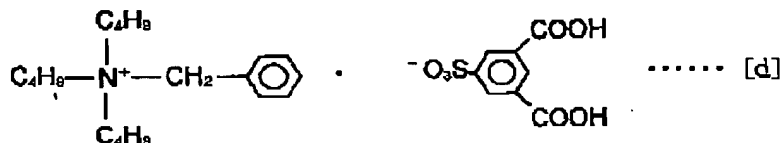
(6)

特開平11-72969



元素分析	C (%)	H (%)	N (%)
実測値	62.2	7.6	2.5
理論値	62.2	7.5	2.7

融点 201.6℃ 帯電量 +33.0 μC/g
【0032】
【化14】



元素分析	C (%)	H (%)	N (%)
実測値	60.6	7.8	2.5
理論値	62.2	7.5	2.7

融点 187.7℃ 帯電量 +24.8 μC/g
上記【a】乃至【d】の造塩化合物についての帯電量の測定は、外添法を使用して次のように行った。すなわち、試料0.010重量部とスチレンアクリル系樹脂（三井東圧化学社製 商品名：CPR-600B）0.990重量部と鉄粉キャリア（パウダーテック社製 商品名：TEFV200/300）50重量部を容器に入れ、その容器を150rpm回転数で15分回転させ、ブローオフ粉体帯電量測定器（東芝ケミカル社製）を用いて帯電量を測定した。

【0033】本発明に用いる造塩化合物のアニオン成分B^{-*}の具体例としては、次のようなカルボキシベンゼンスルホン酸誘導体に基づくアニオン及びカルボキシナフタレンスルホン酸誘導体に基づくアニオンが挙げられる。但し、これらの例において、モノアルキルがモノアルケニルであってもよく、ジアルキル又はトリアルキルのそれぞれのうち1以上がアルケニルであってもよい。

【0034】カルボキシベンゼンスルホン酸誘導体に基づくアニオンとしては、例えば下記のことを挙げることができる。モノヒドロキシモノカルボキシベンゼンモノスルホン酸、ジヒドロキシモノカルボキシベンゼンモノスルホン酸、トリヒドロキシモノカルボキシベンゼンモノスルホン酸、モノアルキルモノカルボキシベンゼンモノスルホン酸、ジアルキルモノカルボキシベンゼンモノスルホン酸、トリアルキルモノカルボキシベンゼンモノスルホン酸等のモノカルボキシベンゼンモノスルホン酸誘導体に基づくアニオン；モノヒドロキシモノカルボキシベンゼンジスルホン酸、ジヒドロキシモノカルボキシベンゼンジスルホン酸、トリヒドロキシモノカルボキシベンゼンジスルホン酸、モノアルキルモノカルボキシベンゼンジスルホン酸、ジアルキルモノカルボキシベンゼンジスルホン酸、トリアルキルモノカルボキシベンゼン

ジスルホン酸等のモノカルボキシベンゼンジスルホン酸誘導体に基づくアニオン；モノヒドロキシジカルボキシベンゼンモノスルホン酸、ジヒドロキシジカルボキシベンゼンモノスルホン酸、トリヒドロキシジカルボキシベンゼンモノスルホン酸、モノアルキルジカルボキシベンゼンモノスルホン酸、ジアルキルジカルボキシベンゼンモノスルホン酸、トリアルキルジカルボキシベンゼンモノスルホン酸等のジカルボキシベンゼンモノスルホン酸誘導体に基づくアニオン；モノヒドロキシトリカルボキシベンゼンモノスルホン酸、ジヒドロキシトリカルボキシベンゼンモノスルホン酸、モノアルキルトリカルボキシベンゼンモノスルホン酸、ジアルキルトリカルボキシベンゼンモノスルホン酸等のトリカルボキシベンゼンモノスルホン酸誘導体に基づくアニオン；モノヒドロキシトリカルボキシベンゼンジスルホン酸、モノアルキルトリカルボキシベンゼンジスルホン酸等のトリカルボキシベンゼンジスルホン酸誘導体に基づくアニオン；テトラカルボキシベンゼンモノスルホン酸に基づくアニオン；テトラカルボキシベンゼンジスルホン酸に基づくアニオン；及び、ペンタカルボキシベンゼンモノスルホン酸に基づくアニオン。

【0035】また、カルボキシナフタレンスルホン酸誘導体に基づくアニオンとしては、例えば下記のことを挙げることができる。モノヒドロキシモノカルボキシナフタレンモノスルホン酸、ジヒドロキシモノカルボキシナフタレンモノスルホン酸、トリヒドロキシモノカルボキシナフタレンモノスルホン酸、モノアルキルモノカルボキシナフタレンモノスルホン酸、ジアルキルモノカルボキシナフタレンモノスルホン酸、トリアルキルモノカルボキシナフタレンモノスルホン酸等のモノカルボキシナフ

(7)

特開平11-72969

フタレンモノスルホン酸誘導体に基づくアニオン；モノヒドロキシモノカルボキシナフタレンジスルホン酸、ジヒドロキシモノカルボキシナフタレンジスルホン酸、トリヒドロキシモノカルボキシナフタレンジスルホン酸、モノアルキルモノカルボキシナフタレンジスルホン酸、ジアルキルモノカルボキシナフタレンジスルホン酸、トリアルキルモノカルボキシナフタレンジスルホン酸等のモノカルボキシナフタレンジスルホン酸誘導体に基づくアニオン；モノヒドロキシジカルボキシナフタレンモノスルホン酸、ジヒドロキシジカルボキシナフタレンモノスルホン酸、トリヒドロキシジカルボキシナフタレンモノスルホン酸、モノアルキルジカルボキシナフタレンモノスルホン酸、ジアルキルジカルボキシナフタレンモノスルホン酸、トリアルキルジカルボキシナフタレンモノスルホン酸等のジカルボキシナフタレンモノスルホン酸誘導体に基づくアニオン；モノヒドロキシトリカルボキシナフタレンモノスルホン酸、ジヒドロキシトリカルボキシナフタレンモノスルホン酸、トリヒドロキシトリカルボキシナフタレンモノスルホン酸、モノアルキルトリカルボキシナフタレンモノスルホン酸、ジアルキルトリカルボキシナフタレンモノスルホン酸、トリアルキルトリカルボキシナフタレンモノスルホン酸等のトリカルボキシナフタレンモノスルホン酸誘導体に基づくアニオン；テトラカルボキシナフタレンモノスルホン酸に基づくアニオン；テトラカルボキシナフタレンジスルホン酸に基づくアニオン；ペンタカルボキシナフタレンモノスルホン酸に基づくアニオン；ペンタカルボキシナフタレンジスルホン酸に基づくアニオン；ヘキサカルボキシナフタレンモノスルホン酸に基づくアニオン；及びヘキサカルボキシナフタレンジスルホン酸に基づくアニオン。

【0036】上記のカルボキシベンゼンスルホン酸誘導体又はカルボキシナフタレンスルホン酸誘導体における置換若しくは非置換アルキル基及びアルケニル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-

tert-ブチル基、*n*-ペンチル基、*i*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等の炭素数1乃至18のアルキル基、ビニル基、アリル基、プロベニル基、ブテニル基等の炭素数1乃至18のアルケニル基、水酸基置換アルキル基、ハロゲン置換アルキル基、アルコキシル基置換アルキル基（例えば、2-ヒドロキシエチル基、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、シアノメチル基、ホルミルメチル基、クロロメチル基、2-クロロエチル基、4-カルボエトキシブチル基、カルボメトキシメチル基、4-カルボキシブチル基）等の炭素数1乃至18の置換アルキル基が挙げられる。

【0037】上記式【IV】で示される第四級アンモニウム塩及び上記式【V】で示される第四級ホスホニウム塩のそれぞれにおいてR¹、R²、R³及びR⁴がそれぞれ独立して示す、炭素数1乃至18の置換若しくは非置換アルキル基、炭素数1乃至18のアルケニル基、シクロアルキル基、置換若しくは非置換フェニル基又は置換若しくは非置換ベンジル基の例としては、下記のものが挙げられる。

【0038】炭素数1乃至18の置換若しくは非置換アルキル基及び炭素数1乃至18のアルケニル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*i*-ペンチル基、*tert*-ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等の炭素数1乃至18のアルキル基、ビニル基、アリル基、プロベニル基、ブテニル基等の炭素数1乃至18のアルケニル基、水酸基置換アルキル基、ハロゲン（例えばF、Cl、Br）置換アルキル基、アルコキシル基（例えば炭素数1乃至10のアルコキシル基）置換アルキル基、シアノ基置換フェニル基、アシル基置換フェニル基、カルボアルコキシル基置換アルキル基、カルボキシル基置換アルキル基（例えば、2-ヒドロキシエチル基、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基、シアノメチル基、ホルミルメチル基、クロロメチル基、2-クロロエチル基、4-カルボエトキシブチル基、カルボメトキシメチル基、4-カルボキシブチル基）等の炭素数1乃至18の置換アルキル基が挙げられる。好ましい例としてはブチル基及びオクチル基が挙げられる。

【0039】シクロアルキル基としては、例えば、炭素数10以下のシクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル等が挙げられる。

【0040】置換若しくは非置換フェニル基としては、例えば、フェニル基、アルキル基（例えば炭素数1乃至10のアルキル基）置換フェニル基、水酸基置換フェニル基、ハロゲン（例えばF、Cl、Br）置換フェニル基、ニトロ基置換フェニル基、アルコキシル基（例えば

(8)

特開平11-72969

炭素数1乃至10のアルコキシル基)置換フェニル基、シアノ基置換フェニル基、アリール基(フェニル、ナフチル等)置換フェニル基等の置換フェニル基(具体例としては、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-tert-オクチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、4-n-ブトキシフェニル基、2-ヒドロキシフェニル基、4-ブロモフェニル基、4-クロロフェニル基、4-フルオロフェニル基、2-ニトロフェニル基、4-ニトロフェニル基、4-シアノフェニル基、p-フェニルフェニル基、p-ナフチルフェニル基等)が挙げられる。

【0041】置換若しくは非置換ベンジル基としては、例えば、ベンジル基、アルキル基(炭素数1乃至3)置換ベンジル基、アルコキシル基(例えば炭素数1乃至10のアルコキシル基)置換ベンジル基、水酸基置換ベンジル基、ハロゲン(例えばF、Cl、Br)置換ベンジル基、ニトロ基置換ベンジル基、シアノ基置換ベンジル基、アリール基(フェニル、ナフチル等)置換ベンジル基等(具体的には、ベンジル基、2-メチルベンジル基、3-メチルベンジル基、4-メチルベンジル基、4-メトキシベンジル基、4-n-ブトキシベンジル基、4-エトキシベンジル基、2-ヒドロキシベンジル基、4-ブロモベンジル基、4-クロロベンジル基、4-フルオロベンジル基、2-ニトロベンジル基、4-ニトロベンジル基、4-シアノベンジル、ナフチルベンジル基等)が挙げられる。好ましい例としてはベンジル基が挙げられる。

【0042】本発明の式【IV】で表される第四級アンモニウム塩のカチオン成分の例としては、メチルトリアチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、メトキシブチルオクチルシクロペンチルブチルアンモニウム、クロロエチルブチルジオクチルアンモニウム、メチルトリオクチルアンモニウム、トリラウリルメチルアンモニウム、ブチルトリフェニルアンモニウム、ジブチルジフェニルアンモニウム、ドデシルトリフェニルアンモニウム、シクロヘキシルトリフェニルアンモニウム、テトラフェニルアンモニウム、トリメチルベンジルアンモニウム、トリプロピルベンジルアンモニウム、トリブチルベンジルアンモニウム、トリアミルベンジルアンモニウム、トリヘキシルベンジルアンモニウム、トリオクチルベンジルアンモニウム、トリラウリルベンジルアンモニウム、シクロヘキシルジブチルベンジルアンモニウム、ジメチルステアシルベンジルアンモニウム、メチルブチ

ルオクチルベンジルアンモニウム、ジメチルオクチルベンジルアンモニウム、ジブチルジベンジルアンモニウム、トリブチル(クロロベンジル)アンモニウム、トリメチル(ペルフルオロメチルベンジル)アンモニウム、トリエチル(メチルベンジル)アンモニウム、トリドデシル(メトキシベンジル)アンモニウム、トリオクチル(ビニルベンジル)アンモニウム、トリフェニルベンジルアンモニウム、テトラフェニルアンモニウム、等を挙げることができる。

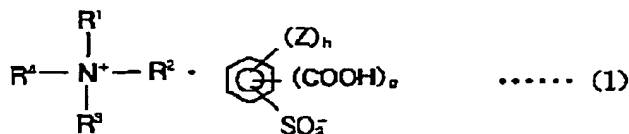
【0043】本発明の式【V】で表される第四級ホスホニウム塩のカチオン成分の例としては、メチルトリアチルホスホニウム、テトラブチルホスホニウム、メトキシブチルブチルシクロペンチルオクチルホスホニウム、クロロエチルブチルジオクチルホスホニウム、メチルトリオクチルホスホニウム、メチルトリラウリルホスホニウム、トリメチルベンジルホスホニウム、トリブチルベンジルホスホニウム、トリアミルベンジルホスホニウム、トリヘキシルベンジルホスホニウム、トリオクチルベンジルホスホニウム、トリラウリルベンジルホスホニウム、ジブチルシクロヘキシルベンジルホスホニウム、ジメチルステアシルベンジルホスホニウム、メチルブチルベンジルオクチルホスホニウム、ジメチルオクチルベンジルホスホニウム、ジブチルジベンジルホスホニウム、トリブチル(クロロベンジル)ホスホニウム、トリメチル(ペルフルオロメチルベンジル)ホスホニウム、トリエチル(メチルベンジル)ホスホニウム、トリドデシル(メトキシベンジル)ホスホニウム、トリオクチル(ビニルベンジル)ホスホニウム、ブチルトリフェニルホスホニウム、トリブチルフェニルホスホニウム、クロロエチルトリフェニルホスホニウム、ブロモプロピルトリフェニルホスホニウム、ドデシルトリフェニルホスホニウム、シクロヘキシルトリフェニルホスホニウム、テトラフェニルホスホニウム、トリフェニルベンジルホスホニウム、トリフェニル(ブトキシベンジル)ホスホニウム、トリフェニル(ペルフルオロベンジル)ホスホニウム、メチル(トリメトキシフェニル)ホスホニウム、メチルトリトリルホスホニウム等を挙げることができる。

【0044】本発明における造塩化合物の具体例を、下記構造例1乃至8のグループ毎に挙げる。但し、これらに限定されるものではない。

構造例1

【0045】

【化15】



【0046】

【表1】

(9)

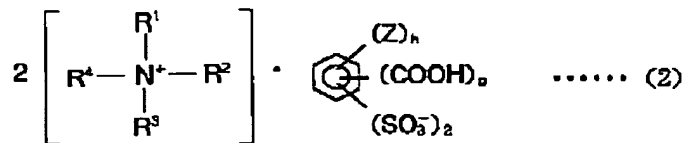
特開平11-72969

化合物例	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	ベンゼンモノスルホン酸誘導体に基づくアニオン
例1	n-C ₆ H ₅	ベンジル	n-C ₆ H ₅	n-C ₆ H ₅	3-カルボキシ-4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸イオン
例2	フェニル	ベンジル	フェニル	フェニル	2,4-ジメチル-3-カルボキシベンゼンスルホン酸イオン
例3	n-C ₆ H ₅	n-C ₆ H ₅	n-C ₆ H ₅	n-C ₆ H ₅	3-カルボキシ-4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸イオン
例4	CH ₃	ベンジル	CH ₃	プロベニル	2,3-ジカルボキシベンゼンスルホン酸イオン
例5	n-C ₆ H ₁₇	ベンジル	n-C ₆ H ₁₇	n-C ₆ H ₁₇	3-カルボキシ-4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸イオン
例6	n-C ₆ H ₅	p-ペルフルオロメチルベンジル	n-C ₆ H ₅	n-C ₆ H ₅	3-メチル-4-カルボキシベンゼンスルホン酸イオン
例7	n-C ₆ H ₅	ベンジル	n-C ₆ H ₅	2-OH-C ₆ H ₅	3,5-ジカルボキシ-4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸イオン
例8	n-C ₆ H ₅	m-メトキシベンジル	n-C ₆ H ₅	n-C ₆ H ₅	5-カルボキシ-2,3-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸イオン
例9	CH ₃	ベンジル	CH ₃	n-C ₆ H ₁₇	3,5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸イオン
例10	CH ₃	ベンジル	CH ₂ OCH ₃	CH ₃	2,5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸イオン
例11	CH ₃	p-クロルベンジル	CH ₃	シクロヘキシル	2,4,5-トリカルボキシベンゼンスルホン酸イオン
例12	n-C ₆ H ₅	ベンジル	n-C ₆ H ₅	4-Cl-C ₆ H ₅	4-メチル-2,5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸イオン
例13	ベンジル	tert-ブチルベンジル	ベンジル	ベンジル	4-カルボキシ-2-ヒドロキシベンゼンスルホン酸イオン
例14	n-C ₆ H ₁₇	ベンジル	n-C ₆ H ₁₇	n-C ₆ H ₁₇	2-プロピル-5-カルボキシベンゼンスルホン酸イオン
例15	n-C ₆ H ₅	ベンジル	n-C ₆ H ₇	n-C ₆ H ₇	3-カルボキシ-4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸イオン
例16	フェニル	ベンジル	フェニル	フェニル	3-カルボキシ-4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸イオン
例17	n-C ₆ H ₅	ベンジル	n-C ₆ H ₅	n-C ₆ H ₅	3,4-ジカルボキシベンゼンスルホン酸イオン
例18	n-C ₆ H ₅	ベンジル	n-C ₆ H ₅	n-C ₆ H ₅	3,5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸イオン

構造例2

【0047】

【化16】



【0048】

【表2】

(10)

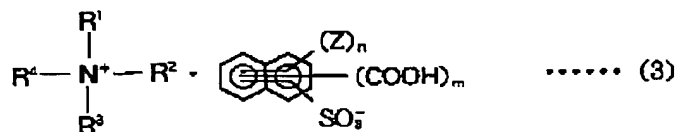
特開平11-72969

化合物例	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	ベンゼンジスルホン酸誘導体に基づくアニオン
例19	n-C ₆ H ₅	ベンジル	n-C ₆ H ₅	n-C ₆ H ₅	2,5-ジカルボキシベンゼン-1,4-ジスルホン酸イオン
例20	n-C ₆ H ₅	n-C ₆ H ₅	n-C ₆ H ₅	n-C ₆ H ₅	2-メチル-3-カルボキシベンゼン-1,4-ジスルホン酸イオン
例21	フェニル	p-エチルベンジル	フェニル	フェニル	2,5-ジカルボキシベンゼン-1,3-ジスルホン酸イオン
例22	CH ₃	p-クロルベンジル	CH ₃	CH ₃	5-カルボキシ-2-ヒドロキシベンゼン-1,3-ジスルホン酸イオン
例23	CH ₃	ベンジル	CH ₃	5-F-C ₆ H ₄	3-メチル-2,5-ジカルボキシベンゼン-1,4-ジスルホン酸イオン
例24	tert-C ₆ H ₁₇	ベンジル	tert-C ₆ H ₁₇	tert-C ₆ H ₁₇	2,3,5-トリカルボキシベンゼン-1,4-ジスルホン酸イオン
例25	iso-C ₆ H ₅	フェニル	iso-C ₆ H ₅	iso-C ₆ H ₅	3-カルボキシ-2,5-ジヒドロキシベンゼン-1,4-ジスルホン酸イオン
例26	n-C ₆ H ₅	p-ペルフルオロメチルベンジル	n-C ₆ H ₅	n-C ₆ H ₅	2,5-ジカルボキシベンゼン-1,4-ジスルホン酸イオン
例27	n-C ₆ H ₅	シクロヘキシル	n-C ₆ H ₅	4-NH ₂ C ₆ H ₄	2-メチル-5-カルボキシベンゼン-1,4-ジスルホン酸イオン

構造例3

【化17】

【0049】



【0050】

【表3】

(11)

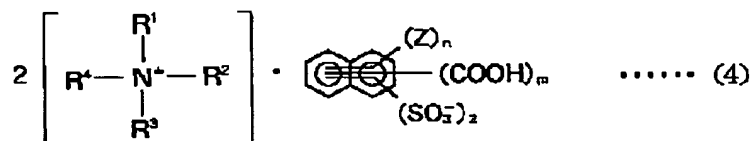
特開平11-72969

化合物例	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	ナフタレンモノスルホン酸誘導体に基くアニオン
例28	n-C ₄ H ₉	ベンジル	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	2-カルボキシ-1-ナフトール-4-スルホン酸イオン
例29	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	CH ₃	2-カルボキシ-6-tert-ブチル-1-ナフトール-4-スルホン酸イオン
例30	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	2-カルボキシ-1-ナフトール-5-スルホン酸イオン
例31	CH ₃	p-クロルベンジル	CH ₃	CH ₃	5,8-ジカルボキシ-1-ナフトール-3-スルホン酸イオン
例32	iso-C ₄ H ₉	ベンジル	12-CF ₃ -C ₁₂ H ₂₄	iso-C ₄ H ₉	1,5-ジカルボキシナフタレン-8-スルホン酸イオン
例33	n-C ₄ H ₉	o-オクチルフェニル	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	1-カルボキシ-6-ブチルナフタレン-3-スルホン酸イオン
例34	n-C ₈ H ₁₇	ベンジル	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	1,4,7-トリカルボキシ-2-ナフトール-6-スルホン酸イオン
例35	CH ₃	iso-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	tert-C ₄ H ₉	2-カルボキシ-1,8-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸イオン
例36	シクロヘキシル	ベンジル	シクロヘキシル	シクロヘキシル	1,5-ジカルボキシ-2,8-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸イオン
例37	フェニル	ベンジル	フェニル	フェニル	1,4,7-トリカルボキシ-2-ナフトール-6-スルホン酸イオン

構造例4

【0051】

【化18】



【0052】

【表4】

(12)

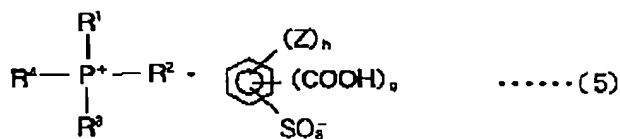
特開平11-72969

化合物例	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	ナフタレンジスルホン酸誘導体に基づくアニオン
例38	n-C ₆ H ₅	ベンジル	n-C ₆ H ₅	n-C ₆ H ₅	2-カルボキシ-1-ナフトール-3,6-ジスルホン酸イオン
例39	n-C ₆ H ₅	n-C ₆ H ₅	n-C ₆ H ₅	n-C ₆ H ₅	2-カルボキシ-6-tert-ブチル-1-ナフトール-4,8-ジスルホン酸イオン
例40	フェニル	p-クロルベンジル	フェニル	フェニル	1-カルボキシ-2-ナフトール-3,5-ジスルホン酸イオン
例41	CH ₃	tert-ブチルフェニル	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₈ H ₁₇	1,5-ジカルボキシナフタレン-3,6-ジスルホン酸イオン
例42	n-C ₆ H ₁₇	ベンジル	n-C ₆ H ₁₇	n-C ₆ H ₁₇	1,4,7-トリカルボキシ-2-ナフトール-3,6-ジスルホン酸イオン
例43	n-C ₆ H ₅	o-クロルフェニル	n-C ₆ H ₅	n-C ₆ H ₅	2-カルボキシ-1,8-ジヒドロキシナフタレン-3,6-ジスルホン酸イオン
例44	n-C ₆ H ₅	p-ペルフルオロメチルベンジル	n-C ₆ H ₅	n-C ₆ H ₅	3,5-ジカルボキシ-2-メチルナフタレン-1,7-ジスルホン酸イオン
例45	iso-C ₆ H ₅	シクロヘキシル	iso-C ₆ H ₅	4-OH-C ₆ H ₅	1,5-ジカルボキシ-2,8-ジヒドロキシナフタレン-4,7-ジスルホン酸イオン

構造例5

【0053】

【化19】



【0054】

【表5】

(13)

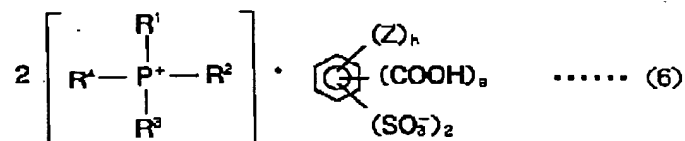
特開平11-72969

化合物例	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	ベンゼンモノスルホン酸誘導体に基づくアニオン
例46	フェニル	ベンジル	フェニル	フェニル	3-カルボキシ-4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸イオン
例47	n-C ₆ H ₅	n-C ₆ H ₅	n-C ₆ H ₅	n-C ₆ H ₅	2,3-ジカルボキシベンゼンスルホン酸イオン
例48	フェニル	p-クロルベンジル	フェニル	フェニル	2,4-ジメチル-3-カルボキシベンゼンスルホン酸イオン
例49	n-C ₆ H ₅	n-ブチルベンジル	n-C ₆ H ₅	n-C ₆ H ₅	2-プロピル-5-カルボキシベンゼンスルホン酸イオン
例50	フェニル	n-ヒドロキシフェニル	フェニル	フェニル	3-カルボキシ-4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸イオン
例51	n-C ₆ H ₅	ベンジル	n-C ₆ H ₅	n-C ₆ H ₅	3-メチル-4-カルボキシベンゼンスルホン酸イオン
例52	n-C ₆ H ₅	フェニル	n-C ₆ H ₅	n-C ₆ H ₅ O-C ₆ H ₅	3,5-ジカルボキシ-4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸イオン
例53	n-C ₆ H ₅	p-ペルフルオロメチルベンジル	n-C ₆ H ₅	4-F-C ₆ H ₅	2,4,5-トリカルボキシベンゼンスルホン酸イオン
例54	シクロヘキシル	n-C ₆ H ₅	2-OH-C ₆ H ₄	CH ₂ CH=CH	5-カルボキシ-2,3-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸イオン
例55	フェニル	ベンジル	フェニル	フェニル	3,4-ジカルボキシベンゼンスルホン酸イオン

構造例6

【化20】

【0055】



【0056】

【表6】

(14)

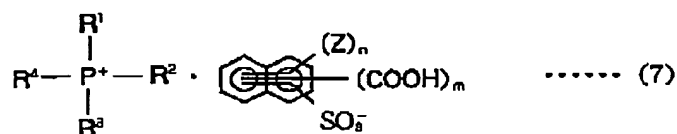
特開平11-72969

化合物例	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	ベンゼンジスルホン酸誘導体に基づくアニオン
例56	フェニル	ベンジル	フェニル	フェニル	3-カルボキシ-4-ヒドロキシベンゼン-1,5-ジスルホン酸イオン
例57	n-C ₆ H ₅	ベンジル	n-C ₆ H ₅	n-C ₆ H ₅	2,5-ジカルボキシベンゼン-1,4-ジスルホン酸イオン
例58	n-C ₆ H ₅	n-C ₆ H ₅	n-C ₆ H ₅	n-C ₆ H ₅	2-メチル-3-カルボキシベンゼン-1,4-ジスルホン酸イオン
例59	n-C ₆ H ₅	ベンジル	n-C ₆ H ₅	n-C ₆ H ₅	5-カルボキシ-2-ヒドロキシベンゼン-1,3-ジスルホン酸イオン
例60	フェニル	p-フルオロベンジル	フェニル	フェニル	3-メチル-2,5-ジカルボキシベンゼン-1,4-ジスルホン酸イオン
例61	CH ₃	ベンジル	CH ₃	tert-C ₄ H ₉	2,3,5-トリカルボキシベンゼン-1,4-ジスルホン酸イオン
例62	フェニル	ベンジル	フェニル	シクロヘキシル	3-カルボキシ-2,5-ジヒドロキシベンゼン-1,4-ジスルホン酸イオン
例63	n-C ₆ H ₅	p-ペルフルオロエチルフェニル	n-C ₆ H ₅	n-C ₆ H ₅	5-カルボキシ-2-ヒドロキシベンゼン-1,4-ジスルホン酸イオン
例64	n-C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ OC ₁₂ H ₂₅	n-C ₆ H ₅	n-C ₂₂ H ₄₇	2-メチル-5-カルボキシベンゼン-1,4-ジスルホン酸イオン

構造例7

【化21】

【0057】



【0058】

【表7】

(15)

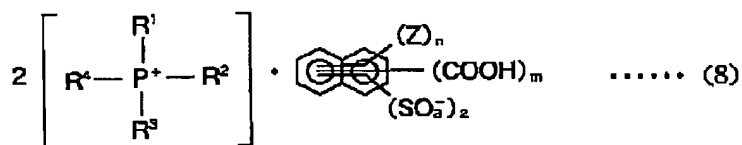
特開平11-72969

化合物例	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	ナフタレンモノスルホン酸誘導体に基づくアニオン
例65	フェニル	ベンジル	フェニル	フェニル	3-カルボキシ-2-ナフトール-5-スルホン酸イオン
例66	n-C ₄ H ₉	ベンジル	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	2-カルボキシ-1-ナフトール-4-スルホン酸イオン
例67	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉	2-カルボキシ-6-tert-ブチル-1-ナフトール-4,8-ジスルホン酸イオン
例68	CH ₃	p-クロルベンジル	CH ₃	CH ₃	2-カルボキシ-1-ナフトール-5-スルホン酸イオン
例69	CH ₃	ベンジル	CH ₃	8-Cl-C ₆ H ₁₃	1,6-ジカルボキシナフタレン-3-スルホン酸イオン
例70	n-C ₄ H ₉	p-ペルフルオロメチルベンジル	n-C ₄ H ₉	n-ブテニル	1-カルボキシ-6-ブチルナフタレン-9-スルホン酸イオン
例71	フェニル	p-フェニルベンジル	フェニル	n-ブチルフェニル	2-カルボキシ-1,8-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸イオン
例72	フェニル	フェニル	フェニル	フェニル	1,4,7-トリカルボキシ-2-ナフトール-6-スルホン酸イオン
例73	CH ₃	n-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	n-C ₆ H ₁₇	1,5-ジカルボキシ-2,8-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸イオン

構造例8

【0059】

【化22】



【0060】

【表8】

(16)

特開平11-72969

化合物例	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	ナフタレンジスルホン酸誘導体に基づくアニオン
例74	フェニル	ベンジル	フェニル	フェニル	2-カルボキシ-1-ナフトール-3,6-ジスルホン酸イオン
例75	n-C ₆ H ₅	ベンジル	n-C ₆ H ₅	n-C ₆ H ₅	2-カルボキシ-6-tert-ブチル-1-ナフトール-4,8-ジスルホン酸イオン
例76	フェニル	tert-ブチルベンジル	フェニル	フェニル	1-カルボキシ-2-ナフトール-3,5-ジスルホン酸イオン
例77	n-C ₆ H ₅	n-C ₆ H ₅	n-C ₆ H ₅	n-C ₆ H ₅	1,5-ジカルボキシナフタレン-3,6-ジスルホン酸イオン
例78	CH ₃	p-クロルベンジル	CH ₃	CH ₃ OC ₂ H ₅	1,4,7-トリカルボキシ-2-ナフトール-3,6-ジスルホン酸イオン
例79	CH ₃	ベンジル	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₆ H ₁₇	2-カルボキシ-1,8-ジヒドロキシナフタレン-3,6-ジスルホン酸イオン
例80	ベンジル	ベンジル	ベンジル	ベンジル	3,5-ジカルボキシ-2-メチルナフタレン-1,7-ジスルホン酸イオン

本発明の静電荷像現像用トナーは、上記式〔I〕、式〔IV〕、又は式〔V〕で表される造塩化合物を1種含むものであってもよく、複数種含むものでもよい。また、本発明のトナーは、所期の目的の範囲内で従来から使用されている淡色の四級アンモニウム塩等の他の正帯電性荷電制御剤を同時に含んでもよい。また本発明の静電荷像現像用トナーは、本発明の荷電制御剤を、トナーの荷電制御が可能な含有率で含有するものであればよい。荷電制御剤の好ましい配合量は、樹脂100重量部に対し、前記造塩化合物0.1乃至10重量部、より好ましくは、樹脂100重量部に対し前記造塩化合物0.5乃至5重量部である。

【0061】本発明の静電荷像現像用トナーに使用し得る樹脂としては、トナー用樹脂或いは結着樹脂として知られる次のような樹脂を例示することができる。すなわち、スチレン樹脂、スチレン-アクリル樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、スチレン-マレイン酸樹脂、スチレン-ビニルメチルエーテル樹脂、スチレン-メタアクリル酸エステル共重合体、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリプロピレン樹脂、及びパラフィンワックス等である。これらの樹脂は、単独で又は数種をブレンドして用いることができる。

【0062】本発明の静電荷像現像用トナーには、着色剤として種々の染料や顔料を用いることができる。用い得るものの具体例は次のとおりである。すなわち、キノフタロンイエロー、イソインドリノイエロー、ペリノンオレンジ、ペリレンマレーン、ローズミン6Gレーキ、キナクリドンレッド、ローズベンガル、銅フタロシアニンブルー、銅フタロシアニングリーン及びジケトビ

ロロピロール系顔料等の有機顔料；カーボンブラック、チタンホワイト、チタンイエロー、群青、コバルトブルー及びベンガラ等の無機顔料；アゾ染料、キノフタロン系染料、アントラキノン系染料、フタロシアニン系染料、インドフェノール系染料、及びインドアニリン系染料等の各種の油溶性染料や分散染料の他、ロジン、ロジン変性フェノール、ロジン変性マレイン酸等の樹脂により変性されたトリアリールメタン系染料及びキサンテン系染料等が挙げられる。また、上記のような着色剤を、単独で又は2種以上配合して使用することができる。有彩色のモノカラートナーには、着色剤として、同系色の染料と顔料、例えばキノフタロン系の染料と顔料、キサンテン系又はローズミン系の染料と顔料、フタロシアニン系の染料と顔料を、適宜配合して用いることができる。

【0063】また、トナーの品質を向上させる上で、例えば導電性粒子、流動性改良剤、画像剥離防止剤等の添加剤をトナーに内添又は外添させることもできる。

【0064】本発明の静電荷像現像用トナーは、例えば次のように製造することができる。すなわち、上記のような樹脂、着色剤及び本発明の荷電制御剤、並びに必要なに応じて磁性材料、流動化剤等を、ボールミルその他の混合機により十分混合した後、加熱ロール、ニーダー、エクストルーダー等の熱混練機を用いて熔融混練する。熔融混練されたものを冷却固化させた後、粉碎及び分級することにより、例えば平均粒径1乃至20μmのトナーを得ることができる。

【0065】また、結着樹脂溶液中に他の材料を分散した後、噴霧乾燥することによりトナーを製造する方法

(17)

特開平11-72969

や、結着樹脂を構成すべき単量体に、所定材料を混合して乳化懸濁液とし、その後重合させてトナーを得る重合トナーの製造方法等を応用することができる。

【0066】本発明の静電荷像現像用トナーを2成分現像剤として用いる場合には、本発明のトナーをキャリア粉と混合して用い、2成分磁気ブラシ現像法等により現像することができる。

【0067】この場合に使用し得るキャリアに特に限定はない。使用し得るキャリアを例示するならば、粒径50乃至200 μ m程度の鉄粉、ニッケル粉、フェライト粉及びガラスビーズ等、並びに、これらの表面をアクリル酸エステル共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、シリコーン樹脂、ポリアミド樹脂又はフッ化エチレン系樹脂等でコーティングしたもの等を挙げることができる。

【0068】本発明の静電荷像現像用トナーを1成分現像剤として用いる場合には、上記のようにしてトナーを製造する際に、例えば鉄粉、ニッケル粉又はフェライト粉等の強磁性材料製の微粉体を適量添加分散させて用いることができる。

【0069】次に、本発明の荷電制御剤は、静電荷像現像用負帯電性トナーの帯電特性を適正に調整するための荷電制御助剤としても使用し得る。

【0070】本発明の静電荷像現像用負帯電性トナーにおいて荷電制御助剤としての本発明の荷電制御剤との組合せで使用する負帯電性荷電制御剤に特に限定はない。好適な負帯電性荷電制御剤の例としては、サルチル酸誘導体、パラオキシ安息香酸誘導体、メタオキシ安息香酸誘導体、2-オキシ-1-ナフトエ酸誘導体、1-オキシ-2-ナフトエ酸誘導体、3-オキシ-2-ナフトエ酸誘導体等の芳香族オキシカルボン酸誘導体の金属塩又は金属錯化合物；フタル酸誘導体、2-カルボキシ-1-ナフトエ酸誘導体、1-カルボキシ-2-ナフトエ酸誘導体、3-カルボキシ-2-ナフトエ酸誘導体等の芳香族ジカルボン酸誘導体の金属塩又は金属錯化合物；1:1型又は2:1型金属錯塩染料、カリックス(n)アレーン誘導体等を挙げることができる。これらの金属塩または金属錯化合物における金属の例としては、鉄、アルミニウム、クロム、コバルト等が挙げられる。

【0071】上記のような負帯電性荷電制御剤と、荷電制御助剤としての上記式[I]、式[IV]、又は式[V]で表される造塩化合物との重量比は、一般に1:0.05乃至1:1程度であり、特に1:0.1乃至1:0.5程度が好ましい。このような重量比における負帯電性荷電制御剤と荷電制御助剤の合計量が、樹脂100重量部に対し0.1乃至10重量部であることが好ましく、より好ましくは、樹脂100重量部に対し0.5乃至5重量部である。

【0072】本発明の静電荷像現像用負帯電性トナーに

使用し得る樹脂、着色剤、添加剤、トナー製造方法、トナーを用いた現像方法等は、本発明の静電荷像現像用トナーについて上記したところに準じる。

【0073】次に、本発明の静電塗装用粉体塗料は、本発明の荷電制御剤を含有することにより、その粉体塗料の電荷を安定的に増強し、また制御することができる。本発明の静電塗装用粉体塗料は、荷電制御剤による帯電増強特性が良好なので高い塗着効率を示し、塗料の回収・再使用を行う必要性が低い。また、本発明の静電塗装用粉体塗料を用いる塗装は、コロナ印荷方式、摩擦帯電方式、又はハイブリッド方式等の、一般の静電粉体塗装法を用いて行うことができる。

【0074】次に、本発明の静電荷像現像用電荷付与材は、例えば、キャリア粒子、現像スリーブ或いは層形成ブレード等を構成する母材の表面の少なくとも一部（若しくは全部）に本発明の荷電制御剤を有するものであってもよく、キャリア粒子、現像スリーブ或いは層形成ブレード等の内部を含む部分に本発明の荷電制御剤を有するものであってもよい。

【0075】このような本発明の静電荷像現像用電荷付与材は、例えば、必要に応じてバインダー樹脂と共に前記本発明の荷電制御剤を溶媒又は分散媒中に溶解又は分散させて得た塗布液を、母材に対し、ディッピング、スプレー法、ハケ塗り等によって塗布することにより得ることができる。

【0076】母材がキャリア粒子である場合は、例えば、これを上記のような塗布液に浸せき混合させたのち乾燥する方法や、母材との直接混合物の流動化ベッドによる被覆の方法等により、母材上に該荷電制御剤を含有する被覆層を形成させることにより、本発明の静電荷像現像用電荷付与材としてのキャリアを得ることができる。

【0077】また、バインダー樹脂と本発明の荷電制御剤を直接溶解混練し、母材上に押し出しラミネートして本発明の静電荷像現像用電荷付与材を得てもよい。更に、成形可能な樹脂中に本発明の荷電制御剤を含有させ、これをキャリア粒子、現像スリーブ又は層形成ブレード等に成形して本発明の静電荷像現像用電荷付与材を得ることもできる。

【0078】なお、この静電荷像現像用電荷付与材は、所期目的を逸脱しない範囲内で、例えば少量の補助的な負電荷付与剤（例えば従来の四級アンモニウム塩タイプの負電荷付与剤等）を同時に有していてもよい。

【0079】

【発明の効果】本発明の荷電制御剤は、樹脂に対する分散性が良好で、優れた正帯電性の荷電制御特性を示す安定な化学構造の化合物を有効成分とし、熱時安定性及び耐久性（多数回繰返し使用された場合の荷電制御又は増強特性の安定性）に優れ、トナーに用いられた場合のトナーの定着性やオフセット特性に悪影響を及ぼさず、そ

(18)

特開平11-72969

のトナーの帯電の立ち上がりが速く、無色又は淡色であるため種々のトナーや静電樹脂粉体に用いられた場合に色調障害を起こし難い。

【0080】本発明の静電荷像現像用トナーは、帯電安定性、耐環境性、保存安定性、熱時安定性及び耐久性に優れると共に、定着性及びオフセット特性が良好であり、帯電の立ち上がりが速い。また、荷電制御剤として含有する造塩化合物が無色又は淡色であるため、トナー画像の色調障害が生じ難い。

【0081】本発明の静電荷像現像用負帯電性トナーは、本発明の荷電制御剤が荷電制御助剤として加えられて帯電量が適切に調整されることにより、例えば、トナー帯電量の分布をシャープにし、トナー飛散の防止、良質のトナー画像、帯電時の電荷立ち上がり速度の上昇、長期使用時における負帯電特性の劣化防止等を実現することができる。

【0082】本発明の静電塗装用粉体塗料は、荷電制御剤による帯電増強特性が良好なので、粉体塗料の回収・再使用を行わなくても高い塗着効率を示す。

【0083】本発明の静電荷像現像用電荷付与材は、静電荷像現像用トナーに対し安定的に負電荷を付与し、連続複写後にも初期画像と同等の高品質のトナー画像を提供することができる。

【0084】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、勿論本発明はこれらのみに限定されるものではない。なお以下の記述において、重量部を部と略す。

【0085】—静電荷像現像用正帯電性トナー—
実施例1乃至15は、本発明の静電荷像現像用トナーに関するものである。

【0086】実施例1

スチレン-アクリル共重合樹脂（三洋化成社製 商品名：ハイマー SMB600）・・・100部

カーボンブラック（コロンビアカーボン社製 商品名：RAVEN1250）・・・8部

荷電制御剤（化合物例1）・・・1部

上記配合物をボールミルで均一に予備混合し、プレミックスを調製した後、加熱ロールを用いて溶融混練した。それを冷却した後、振動ミルで粗粉碎し、得られた粗砕物を分級機付のエアージェットミルを用いて微粉碎することにより、粒径5乃至15 μ mの正帯電性黒色トナーを得た。

【0087】得られたトナー3部に対して鉄粉キャリア（パウダーテック社製 商品名：TEFV200/300）97部を混合して現像剤を調製した。本現像剤の初期ブローオフ帯電量は+24.9 μ C/gであった。トナーリサイクル装置の組み込まれた複写機を用いて10000枚複写後のブローオフ帯電量を測定したところ、+24.7 μ C/gと非常に安定であった。

【0088】また、本トナーを用いて市販の複写機にてトナー画像を形成したところ、カブリのない細線再現性の良好な良質の黒色の画像が得られた。また、連続複写20000枚後においても、画像濃度の低下及びオフセット現象が認められず、良好な黒色の画像が得られた。

【0089】実施例2乃至8

実施例2乃至8では、実施例1で用いた荷電制御剤である化合物例1を表9に示す各化合物例に代える以外は実施例1と同様にして本発明のトナー及び現像剤を調製し、評価した。その結果を表9に示す。

【0090】また、実施例1の場合と同様に繰返し実写したところ、実施例1と同様に帯電安定性及び持続性が良好で、オフセット現象も認められず、画像の濃度低下やカブリ等のない良質の黒色の画像が得られた。

【0091】

【表9】

実施例	化合物例	初期ブローオフ帯電量 (μ C/g)	帯電特性	画像濃度	画像品質
実施例2	化合物例3	+21.5	良好	良好	良好
実施例3	化合物例4	+20.4	良好	良好	良好
実施例4	化合物例31	+22.2	良好	良好	良好
実施例5	化合物例38	+23.1	良好	良好	良好
実施例6	化合物例53	+23.7	良好	良好	良好
実施例7	化合物例60	+20.7	良好	良好	良好
実施例8	化合物例67	+21.3	良好	良好	良好

実施例9

スチレン-アクリル共重合樹脂（三洋化成社製 商品名：ハイマー-SMB600）・・・100部

銅フタロシアニン顔料・・・6部

荷電制御剤（化合物例46）・・・2部

上記配合物を実施例1と同様に処理して青色トナー及び現像剤を調製し、初期ブローオフ帯電量を測定したところ、

本現像剤の初期ブローオフ帯電量は+22.0 μ C/gであった。トナーリサイクル装置の組み込まれた複写機を用いて10000枚複写後のブローオフ帯電量を測定したところ、+21.4 μ C/gと非常に安定であった。

【0092】また本トナーを用いて実施例1と同様に市販の複写機にてトナー画像を形成したところ、カブリの

(19)

特開平11-72969

ない細線再現性の良好な良質の青色のトナー画像が得られた。また連続複写20000枚後においても、画像濃度の低下及びオフセット現象もなく、良好な青色の画像が得られた。

【0093】実施例10乃至12

実施例10乃至12では、実施例9で用いた荷電制御剤である化合物例46を表10に示す各化合物例に代える以外は実施例9と同様にして本発明のトナー及び現像剤

を調製し、評価した。その結果を表10に示す。

【0094】また、実施例9の場合と同様に繰返し実写したところ、実施例9と同様に帯電安定性及び持続性が良好で、オフセット現象も認められず、画像の濃度低下やカブリ等のない良質の青色の画像が得られた。

【0095】

【表10】

実施例	化合物例	初期ブローオフ帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	帯電特性	画像濃度	画像品質
実施例10	化合物例7	+17.7	良好	良好	良好
実施例11	化合物例19	+22.5	良好	良好	良好
実施例12	化合物例4と化合物例47の混合物	+20.3	良好	良好	良好

実施例13

スチレン系樹脂(エッソ石油化学社製 商品名:ピコラスチックD-125)・・・100部

低重合ポリプロピレン(三洋化成社製 商品名:ビスコール550P)・・・10部

フタロシアニングリーン顔料・・・7部

荷電制御剤(化合物例3)・・・3部

上記配合物を実施例1と同様に処理して緑色トナー及び現像剤を調製し、初期ブローオフ帯電量を測定したところ、本現像剤の初期ブローオフ帯電量は+18.0 $\mu\text{C/g}$ であった。トナーリサイクル装置の組み込まれた複写機を用いて10000枚複写後のブローオフ帯電量を測定したところ、+17.6 $\mu\text{C/g}$ と非常に安定であった。

【0096】また本トナーを用いて実施例1と同様に市販の複写機にてトナー画像を形成したところ、カブリの

ない細線再現性の良好な良質の緑色のトナー画像が得られた。また連続複写20000枚後においても、画像濃度の低下及びオフセット現象もなく、良好な緑色の画像が得られた。

【0097】実施例14乃至15

実施例14乃至15では、実施例13で用いた荷電制御剤である化合物例3を表11に示す化合物例に代える以外は実施例13と同様にして本発明のトナー及び現像剤を調製し、評価した。その結果を表11に示す。

【0098】また、実施例13の場合と同様に繰返し実写したところ、実施例13と同様に帯電安定性及び持続性が良好で、オフセット現象も認められず、画像の濃度低下やカブリ等のない良質の緑色の画像が得られた。

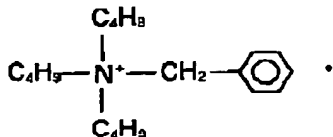
【0099】

【表11】

実施例	化合物例	初期ブローオフ帯電量 ($\mu\text{C/g}$)	帯電特性	画像濃度	画像品質
実施例14	化合物例48	+19.8	良好	良好	良好
実施例15	化合物例10	+22.1	良好	良好	良好

比較例1

実施例1における荷電制御剤としての化合物例1を下記式[a]の造塩化合物に代える以外は実施例1と同様



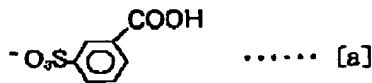
本現像剤の初期ブローオフ帯電量を測定したところ、所期の帯電性を得られなかった。また、トナー画像を形成したところ、画像の細線再現性や階調性が不十分であった。

【0101】比較例2

に処理して黒色トナー及び現像剤を調製した。

【0100】

【化23】



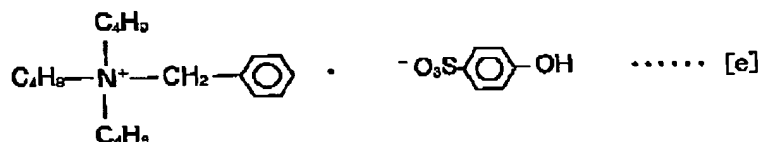
実施例1における荷電制御剤としての化合物例1を下記式[e]の造塩化合物に代える以外は実施例1と同様に処理して黒色トナー及び現像剤を調製した。

【0102】

【化24】

(20)

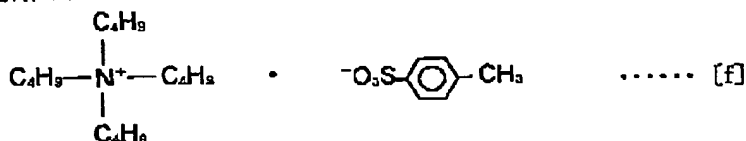
特開平11-72969



本現像剤の初期ブローオフ帯電量を測定したところ、所期の帯電性を得られず、またトナー画像を形成したところ、かぶりが大きかった。

【0103】比較例3

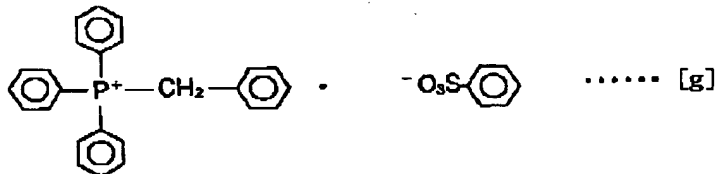
実施例2における荷電制御剤としての化合物例3を下記



本現像剤の初期ブローオフ帯電量を測定したところ、所期の帯電性を得られず、またトナー画像を形成したところ、かぶりが大きかった。

【0105】比較例4

実施例9における荷電制御剤としての化合物例46を下



本現像剤の初期ブローオフ帯電量を測定したところ、所期の帯電性を得られず、またトナー画像を形成したところ、かぶりが大きかった。

【0107】-静電荷現像用負帯電性トナー-

実施例16及び17は、本発明の静電荷現像用負帯電性トナーに関するものである。

【0108】実施例16

スチレン系樹脂（エッソ石油化学社製 商品名：ピコラスチックD-125）・・・100部

低重合ポリプロピレン（三洋化成社製 商品名：ビスコール550P）・・・10部

カーボンブラック（コロニアカーボン社製 商品名：RAVEN1250）・・・8部

荷電制御剤（式[h]）の1：2型モノアゾクロム錯体）・・・2部

荷電制御助剤（化合物例1）・・・1部

上記配合物をボールミルで均一に予備混合し、プレミックスを調製した後、加熱ロールを用いて熔融混練した。それを冷却した後、振動ミルで粗粉碎し、得られた粗粉物を分級機付のエアージェットミルを用いて微粉碎することにより、粒径5乃至15μmの負帯電性黒色トナーを得た。

式[f]の造塩化合物に代える以外は実施例2と同様に処理して黒色トナー及び現像剤を調製した。

【0104】

【化25】

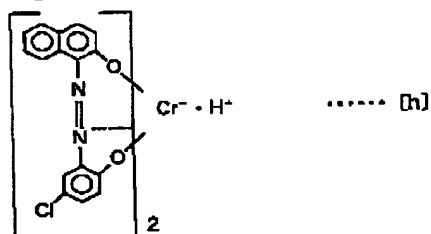
記式[g]の造塩化合物に代える以外は実施例9と同様に処理して白色トナー及び現像剤を調製した。

【0106】

【化26】

【0109】

【化27】



得られたトナー3部に対して鉄粉キャリア（パウダーテック社製 商品名：TEFV200/300）97部を混合して現像剤を調製した。本現像剤の初期ブローオフ帯電量は-19.5μC/gであった。トナーリサイクル装置の組み込まれた複写機を用いて10000枚複写後のブローオフ帯電量を測定したところ、-18.7μC/gと非常に安定であった。

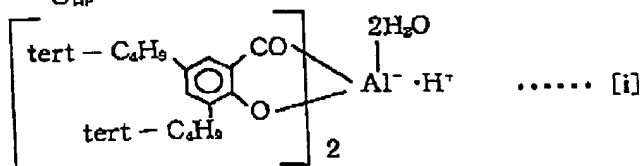
【0110】また、本トナーを用いて市販の複写機にてトナー画像を形成したところ、カブリのない細線再現性の良好な良質の黒色の画像が得られた。また、連続複写20000枚後においても、画像温度の低下及びオフセット現象が認められず、良好な黒色の画像が得られた。

(21)

特開平11-72969

【0111】実施例17

ポリエステル樹脂〔日本合成化学社製 商品名：HP-301〕・・・100部
 低重合ポリプロピレン（三洋化成社製 商品名：ビスコール550P）・・・10部
 カーボンブラック（コロニアカーボン社製 商品名：RAVEN1250）・・・8部



本現像剤の初期ブローオフ帯電量は $-21.3 \mu\text{C/g}$ であった。トナーリサイクル装置の組み込まれた複写機を用いて10000枚複写後のブローオフ帯電量を測定したところ、 $-20.8 \mu\text{C/g}$ と非常に安定であった。また、本トナーを用いて市販の複写機にてトナー画像を形成したところ、カブリのない細線再現性の良好な良質の黒色の画像が得られた。また連続複写20000枚後においても、画像濃度の低下及びオフセット現象もなく、良好な黒色の画像が得られた。

【0113】—静電塗装用粉体塗料—

実施例18乃至20は、本発明の静電塗装用粉体塗料に関するものである。

【0114】本発明の静電塗装用粉体塗料は、コロナチャージ方式、摩擦帯電方式、及びハイブリッド方式等の何れの静電塗装法においても用いることができるが、こ

荷電制御剤（式〔i〕の芳香族オキシカルボン酸アルミニウム錯体）・・・2部

荷電制御助剤（化合物例49）・・・1部

上記配合物を実施例16と同様に処理して粒径5乃至15 μm の負帯電性黒色トナー及び現像剤を調製した。

【0112】

【化28】

こでは、摩擦帯電方式による静電塗装の例を説明する。

【0115】表12に示されるように、粉体塗料用の樹脂97乃至98部、荷電増強剤としての化合物2乃至3部、及び着色剤2乃至5部を、ボールミルで均一に予備混合してプレミックスを調製した後、熟ロールを用いて溶融混練し、それを冷却した後、粗粉碎及び微粉碎を施すことにより、粒径20乃至250 μm の静電塗装用粉体塗料を得た。

【0116】得られた静電塗装用粉体塗料を使用し、摩擦帯電方式の静電粉体塗装機（商品名：トリボマチックノードソン社製）により、銅板に摩擦帯電方式による塗装試験を行ったところ、95%以上の塗着効率で、塗装外観の良好な塗装物を得ることができた。

【0117】

【表12】

実施例	樹脂	着色剤	荷電増強剤	粉体塗料の帯電性	塗着効率
実施例18	アクリル系樹脂 97部	5部	化合物例1 3部	正帯電性	97%
実施例19	アクリル系樹脂 98部	2部	化合物例47 2部	正帯電性	98%
実施例20	ポリエステル系樹脂 97部	3部	化合物例28 3部	正帯電性	97%

—静電荷像現像用電荷付与材—

実施例21は、本発明の静電荷像現像用電荷付与材に関するものである。

実施例21

メチルエチルケトン1リットル中に、化合物例1（荷電制御剤）10部を分散させ、更にこれに鉄粉キャリア（粒径：250乃至400メッシュ）1000部を分散させたものを、ボールミル中で30分間撹拌混合した。この鉄粉キャリア混合液を十分に乾燥させ、軽く凝集をほぐすことにより、本発明の静電荷像現像用電荷付与材としてのキャリアを得た。

【0118】別に、静電荷像現像用トナーを通常の材料及び方法に従って、下記の処方調製した。

スチレン-アクリル共重合樹脂（三洋化成社製 商品

名：ハイマー-SMB600）・・・100部

カーボンブラック（コロニアカーボン社製 商品名：RAVEN1250）・・・2部

荷電制御剤（1：2型モノアゾクロム錯体 オリエント化学工業社製 商品名：BONTRON S-34）・・・2部

上記配合物を混練、粉碎し、更に粒径1乃至30 μm に分级してトナーを調製し、このトナーと前記のキャリア（電荷付与材）を重量比で10：100に混合して現像剤を得た。

【0119】得られた現像剤の帯電量をブローオフ法により測定したところ、 $-18.7 \mu\text{C/g}$ であった。またこの現像剤を用いて複写機で画像を形成したところ、連続複写20000枚後においても、初期と変わらない

(22)

特開平11-72969

良好な画像濃度、細線再現性及び階調性を示し、かぶりも認められなかった。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.